

Abb. 2. Positiv-FAB-Massenspektrum des Catenands **13** mit *para*-Nitrobenzylalkohol als Matrix (abgebildet ist der  $m/z$ -Bereich von 200 bis 1400; die Signale bei  $m/z$  307.1 und  $m/z$  460.1 stammen von *para*-Nitrobenzylalkohol). Das Signal bei  $m/z$  1185.2 stammt vom Ion [Catenand –  $H^+$ ], das Signal bei  $m/z$  593.2 vom Ion [32gliedriger Makrocyclus –  $H^+$ ]. Die Abwesenheit von Signalen im Bereich zwischen dem Molekülion und den individuellen Makrocyclen ist charakteristisch für Catenane [16].  $I$  = Intensität.

die ausschließliche Bildung des Catenats **12** beim Ringschluß.

[2]-Catenane konnten auf einfache Weise und in sehr guten Ausbeuten durch intramolekulare Olefinmetathese hergestellt werden. Diese Methode stellt ein universell verwendbares Werkzeug zur effizienten Synthese von  $[n]$ -Catenanen, molekularen Knoten und topologisch verwandten Systemen zur Verfügung.

### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die Ruthenium-katalysierte Ringschlußmetathese: Unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser werden 5 Mol-% des Katalysators **1** in Dichlormethan zu einer 0.01 M Lösung des Diolefins (typischerweise 200 bis 900 mg) in Dichlormethan gegeben. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wird nochmals die gleiche Menge an Katalysator zugesetzt und weitere 6 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt durch wiederholte Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol, 96/4 v/v) gereinigt. Die [2]-Catenate werden als burgunderfarbene Feststoffe erhalten. Alle Verbindungen wurden durch NMR-Spektroskopie, FAB-Massenspektrometrie und Elementaranalysen charakterisiert.

Eingegangen am 23. Dezember 1996 [Z 9924]

**Stichworte:** Catenane · Cyclisierungen · Metathese · Ruthenium · Templatsynthesen

- [1] Übersicht zu Catenanen und verwandten Verbindungen: a) J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-C. Chambron in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-M. Lehn), Pergamon Press, Oxford, 1996, S. 43; b) Sonderausgabe des *New J. Chem.* (Hrsg.: J.-P. Sauvage) 1993, 17; c) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* 1995, 95, 2725; d) D. P. Philip, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1154.
- [2] a) A. D. Bates, A. Maxwell, *DNA Topology*, Oxford University Press, New York, 1993; b) S. D. Levene, C. Donahue, T. C. Boles, N. R. Cozzarelli, *Biophys. J.* 1995, 69, 1036.
- [3] a) E. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 4433; b) H. L. Frisch, E. J. Wasserman, *ibid.* 1960, 82, 4433; c) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, 1971.
- [4] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 5091; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Bioorganic Chemistry Frontiers*, Vol. 2, Springer, Berlin, 1991, S. 195–248.
- [5] Catenane mit Übergangsmetallatomen als Ringglieder: Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* 1996, 148, 249.
- [6] a) J. Y. Ortholand, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1394;

- b) D. B. Amabilino, P.-L. Anelli, P. R. Aston, G. R. Brown, E. Cordova, L. A. Godinez, W. Hayes, A. E. Kaifer, D. Philip, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, M. S. Tolley, D. J. Williams, F. J. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11142.
- [7] a) F. Vögtle, S. Meier, S. Hoss, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1619; b) F. Vögtle, T. Dünwald, T. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* 1996, 29, 451; c) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5303; d) A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1209.
- [8] Kürzlich erschienene Übersichtsartikel zur Ringschluß-Olefinmetathese a) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, 446; b) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1833.
- [9] Frühe Versuche zur Synthese von Catenanen mit RCM: a) R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2132; b) D. A. Ben-Efraim, C. Batich, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2133.
- [10] a) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 100; b) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2039.
- [11] a) G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5426; b) M. D. E. Forbes, J. T. Patton, T. L. Myers, H. D. Maynard, D. W. Smith, G. R. Schulz, K. B. Wagener, *ibid.* 1992, 114, 10978; c) S. J. Miller, S. H. Kim, Z. R. Chen, R. H. Grubbs, *ibid.* 1995, 117, 2108.
- [12] a) S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 9606; b) A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 3942; c) T. D. Clark, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 12364; d) B. König, C. Horn, *Synlett* 1996, 1013; e) A. Fürstner, N. Kindler, *Tetrahedron Lett.* 1996, 27, 7005; f) P. Bertinato, E. J. Sorensen, D. Meng, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 8000; g) Z. Xu, C. H. Johannes, S. S. Salman, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 10926; h) K. C. Nicolaou, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, Z. Yang, *Angew. Chem.* 1996, 108, 2554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 2399.
- [13] Synthese des Makrocyclus **2**: C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* 1990, 46, 503; Die acyclischen Liganden **3** und **4** wurden durch die Umsetzung von dpp mit 2-(2-Chlorethoxy)ethanol/ $Na_2CO_3$ , bzw. 2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethanol/ $Na_2CO_3$  in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und anschließende Alkylierung mit Allylbromid/ $NaH$  in DMF synthetisiert.
- [14] M. J. Marsella, H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [15] a) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2311; b) Eine umfangreiche Beschreibung von  $\pi$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Wechselwirkungen in verwandten supramolekularen Systemen wird auch in Lit. [1 d] gegeben.
- [16] Diese Fixierung des Phenylrings ( $\pi$ -Donor) durch elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Phenanthrolin-System ( $\pi$ -Acceptor) ist aus den Einkristallstrukturanalysen strukturell ähnlicher [2]Catenate bekannt: a) M. Cesario, C. O. Dietrich-Buchecker, G. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 44; b) C. O. Dietrich-Buchecker, G. Guilhem, J.-M. Kern, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 3498.
- [17] C. O. Dietrich-Buchecker, E. Leize, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, A. Van Dorssael, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 2257, zit. Lit.

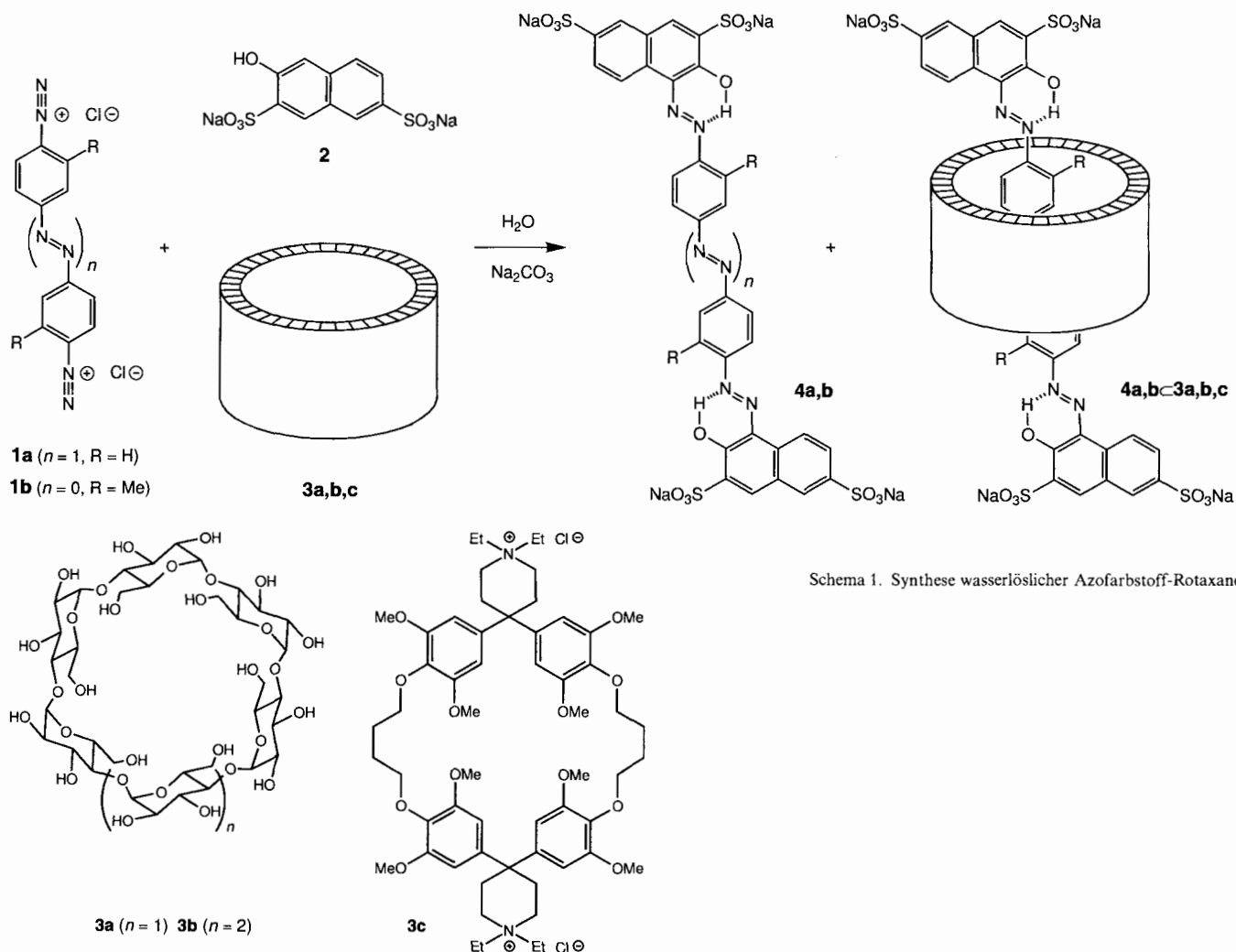
### Azofarbstoff-Rotaxane\*\*

Sally Anderson,\* Tim D. W. Claridge und Harry L. Anderson\*

Azofarbstoffe bilden die größte und kommerziell wichtigste Klasse synthetischer Farbstoffe.<sup>[1]</sup> Durch die Wechselwirkung mit Cyclodextrinen (CD) kann ihre Stabilität, Löslichkeit und Aggregation kontrolliert werden.<sup>[2]</sup> Durch Rotaxanbildung können diese labilen Verbindungen zu stabilen, eingekapselten Chromophoren umgesetzt werden, wobei der Farbstoff innerhalb des CD-Hohlraums dauerhaft geschützt ist. Rotaxane die-

[\*] Dr. S. Anderson, Dr. H. L. Anderson, Dr. T. D. W. Claridge  
University of Oxford, Dyson Perrins Laboratory South Parks Road  
Oxford OX1 3QY (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1865/275674  
E-mail: harry.anderson@dyson.ox.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council und der Nuffield Foundation (Award to Newly Appointed Science Lecturers) unterstützt. S. A. dankt dem Trinity College Cambridge für ein Forschungsstipendium.



Schema 1. Synthese wasserlöslicher Azofarbstoff-Rotaxane.

ser Art sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben.<sup>[3]</sup> Wir haben hydrophobe Wechselwirkungen genutzt, um eine Reihe wasserlöslicher Rotaxane mit Azofarbstoffen herzustellen (Schema 1).<sup>[4]</sup>

Bei Zugabe des Azobenzoldiazoniumsalzes **1a** zu einer wässrigen Lösung des  $\beta$ -Naphthols **2** bei 0–5 °C wurde die Lösung in Gegenwart des  $\alpha$ -CDs **3a** oder  $\beta$ -CDs **3b** sofort tief purpurfarben. Im Papierchromatogramm traten ein Rotaxan mit hohem  $R_F$ -Wert (**4a** < **3a** bzw. **4a** < **3b**) sowie der nicht-eingeschlossene Farbstoff **4a** auf (kleiner  $R_F$ -Wert). Dieser ist in Wasser schlecht löslich und konnte daher von den Rotaxanen durch Zentrifugieren getrennt werden. Die Rotaxane **4a** < **3a** und **4a** < **3b** wurden durch Papierchromatographie und Umkristallisieren gereinigt (Ausbeute 12 bzw. 15%). Das Tolindindiazoniumsalz **1b** konnte zwar durch Reaktion mit **2** in Gegenwart des  $\beta$ -CDs **3b** unter analogen Bedingungen zum Rotaxan umgesetzt werden, allerdings nicht in Gegenwart des  $\alpha$ -CDs **3a**: **1b** ist offensichtlich zu groß für eine Einlagerung in den Hohlraum von **3a**. Das Rotaxan **4b** < **3b** wurde in 6% Ausbeute erhalten.

Die drei Rotaxane wurden vollständig durch  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie sowie Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrometrie charakterisiert (Tabelle 1).<sup>[5]</sup> Der intensivste Moleküllen-Peak der Massenspektren ist jeweils auf das Tetraanion zurückzuführen, das durch Abspaltung von vier Natriumionen gebildet wird. Aus den NMR-Spektren geht hervor, daß die Symmetrie des CDs auf den Farbstoff übertragen wird und da-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **4a** < **3b**, **4a** < **3c** und **4a** **3a**.

**4a** < **3b**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 16.79$  (s, 1H, H(E')), 16.47 (s, 1H, H(E)), 8.51 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, H(A')), 8.44 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, H(A)), 8.28 (s, 1H, H(D/D')), 8.26 (s, 1H, H(D/D')), 8.14 (d,  $J = 9$  Hz, 2H, H(G')), 8.02 (d,  $J = 9$  Hz, 2H, H(G)), 8.0–7.9 (m, 7H, H(C'), H(C), H(F'), H(F'), H(B')), 7.87 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, H(B)), 5.70 (d,  $J = 7$  Hz, 7H, OH-2), 5.60 (br. s, 7H, OH-3), 4.79 (d,  $J = 3$  Hz, 7H, H-1), 4.49 (t,  $J = 5$  Hz, 7H, OH-6), 3.7–3.1 (m, 42H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6);  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 174.13$ , 173.53, 150.37, 150.25, 146.94, 146.77, 144.81, 144.56, 141.14, 140.74, 139.80, 139.52, 133.29, 133.14, 130.87, 130.54, 128.35, 127.83, 126.77, 126.58, 125.76, 125.49, 124.57, 124.47, 122.22, 121.37, 118.06[b], 101.85, 81.11, 73.01, 72.39, 71.88, 59.61; UV/Vis:  $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 567$  nm (4.75); Negativ-Ionen-ESI-MS:  $m/z$ : 493.3 [ $M - 4Na^+ + H^+$ ] $^{4-}$ , 658.1 [ $M - 4Na^+ + H^+$ ] $^{3-}$ , 987.7 [ $M - 4Na^+ + 2H^+$ ] $^{2-}$ ; entsprechend  $C_{74}H_{88}N_6Na_4O_{49}S_4$ .

**4a** < **3c**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 16.19$  (s, 2H, H(E)), 8.32 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, H(A)), 8.29 (s, 2H, H(D)), 7.96 (s, 2H, H(C)), 7.93 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, H(B)), 6.99 (ABq,  $J = 8$  Hz, 8H, H(F/G)), 6.93 (s, 8H, Cyclophanarene), 3.64 (s, 24H, OMe), 3.5–2.6 (m, 32H,  $N^+CH_2$ ,  $N^+CH_2CH_2$  und  $OCH_2$ ), 1.32 (m, 8H,  $OCH_2CH_2$ ), 1.17 (t,  $J = 7$  Hz, 12H,  $N^+CH_2CH_3$ );  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 171.07$ , 152.86[b], 149.67, 146.94, 144.66, 141.46, 138.14, 135.26, 132.43, 130.35, 127.08, 126.28, 125.74, 123.57, 120.53, 117.63, 104.01, 70.97[b], 55.86, 54.92, 42.68, 28.01, 25.05, 6.67; UV/VIS:  $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 567$  nm (4.82); Negativ-Ionen-ESI-MS:  $m/z$ : 920.4 [ $M - 2Na^+$ ] $^{2-}$ ; entsprechend  $C_{90}H_{102}N_8Na_2O_{26}S_4$ .

**4a**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 16.18$  (s, 2H, H(E)), 8.42 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, H(A)), 8.26 (s, 2H, H(D)), 8.06 (ABq,  $J = 9$  Hz, 8H, H(G), H(F)), 7.91 (br. s, 2H, H(C)), 7.83 (d,  $J = 8$  Hz, 2H, H(B)); UV/VIS:  $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 562$  nm (4.71); Negativ-Ionen-ESI-MS:  $m/z$ : 209.6 [ $M - 4Na^+ + H^+$ ] $^{4-}$ , 279.9 [ $M - 4Na^+ + H^+$ ] $^{3-}$ , 420.2 [ $M - 4Na^+ + 2H^+$ ] $^{2-}$ ; entsprechend  $C_{32}H_{18}N_6Na_4O_{14}S_4$ .

[a]  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren (500 bzw. 125 MHz) wurden in  $[D_6]DMSO$  aufgenommen, UV/Vis-Spektren in DMSO (wenn nicht anders angegeben). [b] Zwei gleiche Signale.

durch dessen Endgruppen chemisch nicht mehr äquivalent sind. Die Symmetrie des CDs bleibt dagegen erhalten, da es auf der NMR-Zeitskala relativ zum Gastmolekül schnell rotiert. In  $[D_6]DMSO$  aufgenommene  $^1H$ -NMR-Spektren weisen scharfe, gut aufgelöste Signale für die Hydroxygruppen auf. Bei  $\delta = ca. 17$  treten zwei Signale der an Wasserstoffbrücken beteiligten Phenol-OH-Gruppen auf, die sich an den Enden der Rotaxane befinden. Die  $^1H$ -NMR-Signale für **4b**  $\subset$  **3b** wurden anhand von 1D-NOESY- und 2D-COSY-NMR-Spektren zugeordnet. Langreichweitige, schwache NOE-Effekte wurden durch 1D-Doppelpuls-Feldgradienten-Spin-Echo-(DPFGSE)NOESY-Experimente nachgewiesen.<sup>[6]</sup> Ein weiterer komplementärer Satz von NOE-Effekten liegt an jedem Rand des CDs vor (Schema 2): So treten beim Naphthalinproton H(A') NOE-Effekte zu den Hydroxyprotonen OH-2 und OH-3 sowie zum benachbarten inneren CD-Proton H-3 auf, bei H(A) dagegen solche zu OH-6 und H-6, die sich am entgegengesetzten Rand des CDs befinden. Sowohl H(G') als auch H(I) weisen NOE-Effekte zu H-5 und H-3 auf, die sich an der inneren Oberfläche des CDs befinden; somit wird der Hauptteil des Farbstoffs vom CD eingeschlossen.

Wir haben außerdem Rotaxane aus Azofarbstoffen und dem Cyclophan **3c** synthetisiert.<sup>[7]</sup> In Gegenwart dieses Cyclophans lieferten **1a** und **1b** mit **2** ausschließlich die Produkte **4a**  $\subset$  **3c** bzw. **4b**  $\subset$  **3c** (Ausbeute 46 bzw. 40 %); lediglich einige Nebenprodukte wurden durch Abspaltung der Diazogruppe gebildet,

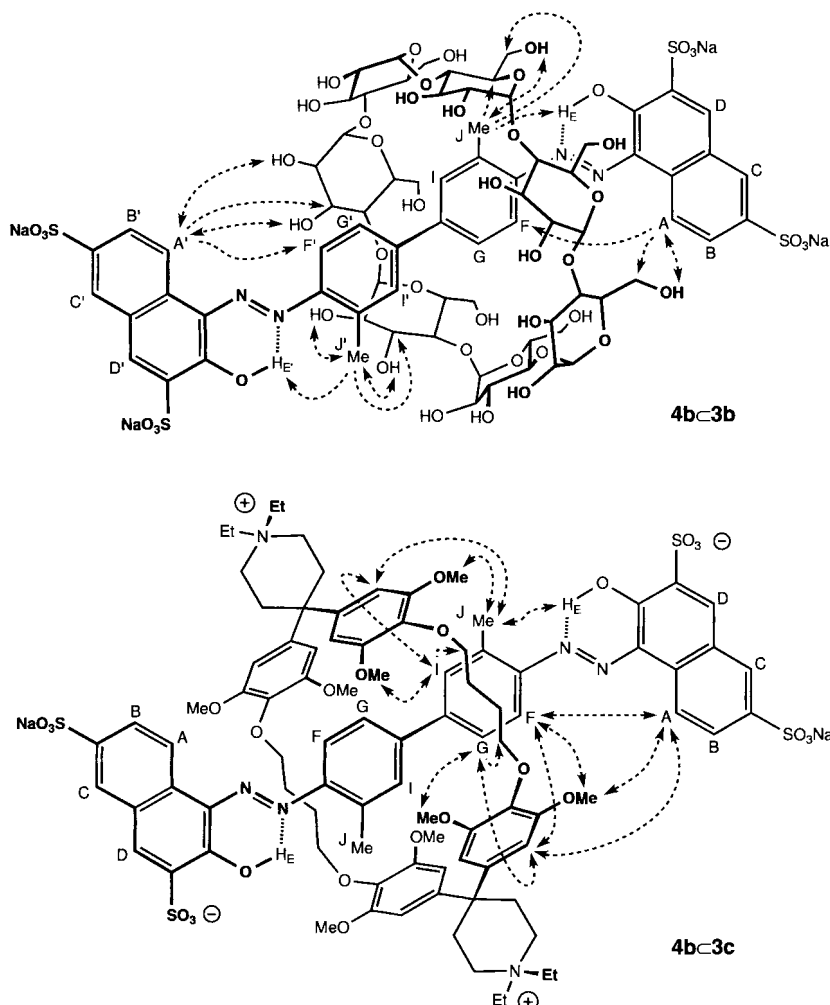
die Farbstoffe **4a** bzw. **4b** wurden nicht erhalten. Die Rotaxane fielen aus der Reaktionsmischung als Salze **[4a**  $\subset$  **3c**] $^{2-}$ ·**[3c]** $^{2+}$  und **[4b**  $\subset$  **3c**] $^{2-}$ ·**[3c]** $^{2+}$  aus, die abfiltriert, säulenchromatographisch getrennt und anschließend durch Ionenaustauschchromatographie zu den Natriumsalzen umgesetzt wurden. Die  $^1H$ -NMR-Spektren dieser Cyclophan-Rotaxane sind wesentlich einfacher als die der CD-Analoga, da die Cyclophane höher symmetrisch sind und die Signale der Gastverbindung wegen des aromatischen Ringstroms der Cyclophane verschoben werden. So werden bei **4b**  $\subset$  **3c** die Signale für H(F), H(G), Me(J) und H(I) um  $\Delta\delta = 0.90, 2.08, 0.51$  bzw.  $1.75$  hochfeldverschoben, ein Hinweis darauf, daß sich diese Protonen innerhalb des Cyclophanrings befinden. Auch die DPFGSE-NOESY-Experimente ergaben, daß der Hauptteil des Farbstoffs im Cyclophanhohlraum auftritt. Einige der auftretenden NOE-Effekte sind in Schema 2 dargestellt.

Die Synthese von Azofarbstoff-Rotaxanen kann demnach durch hydrophobe Wechselwirkungen gesteuert werden. Als Makrocyclen dienen sowohl Cyclodextrine als auch Cyclophane. Die Cyclophan-Rotaxane wurden in höherer Ausbeute erhalten und sind spektroskopisch leichter zu charakterisieren. Alle Rotaxane sind besser löslich (in den meisten Lösungsmitteln) als die entsprechenden „freien“ Farbstoffe. Darüber hinaus aggregieren sie in geringerem Ausmaß als ihre nichteingeschlossenen Analoga: So bildet **4a** ein stabiles Dimer in Wasser ( $K = 2 \times 10^3 M^{-1}$ ), **4b**  $\subset$  **3b** dagegen nicht ( $K < 20 M^{-1}$ ).<sup>[8]</sup> Gegenwärtig untersuchen wir, wie sich die Rotaxanbildung auf die Stabilität und Photochemie<sup>[9]</sup> dieser Farbstoffe auswirkt.

### Experimentelles

**4a**  $\subset$  **3b**:  $NaNO_2$  (41 mg, 0.59 mmol) wurde zu einer Lösung von 4,4'-Diaminoazobenzol (60 mg, 0.28 mmol) in wäßriger HCl (0.1 M, 10 mL, 1.1 mmol) bei  $0-5^\circ C$  gegeben. Nach 1 h Rühren wurde eine wäßrige Lösung von **3b** (11.4 mm, 70 mL, 0.80 mmol) zugegeben und das Gemisch bei  $0-5^\circ C$  30 min gerührt. Diese Lösung wurde einem Gemisch aus **2** (200 mg, 0.56 mmol) und  $Na_2CO_3$  (99 mg, 0.93 mmol) in Wasser (8 mL) zugefügt. Nach 3 h Rühren bei  $20^\circ C$  wurde  $NaOAc$  (15 g) zugesetzt und das Gemisch auf  $80^\circ C$  erwärmt. Der Niederschlag von **4a** wurde durch Zentrifugieren entfernt. Das Produkt wurde aus der Mutterlauge mit Aceton gefällt, mit heißem Ethanol gewaschen, in Wasser gelöst und durch Zugabe von Ethanol ausgefällt, anschließend mit  $MeCN:H_2O$  (1:1) papierchromatographisch (Whatman 3MM) gereinigt und aus einer Lösung von  $DMSO:H_2O$  (1:1) durch Hinzufügen von Aceton umkristallisiert; Ausbeute 89 mg (15%).

**4a**  $\subset$  **3c**:  $NaNO_2$  (20 mg, 0.29 mmol) wurde zu einer Lösung aus 4,4'-Diaminoazobenzol (30 mg, 0.14 mmol) in wäßriger HCl (0.19 M, 3 mL, 0.58 mmol) bei  $0-5^\circ C$  zugegeben. Nach 1 h Rühren wurde eine wäßrige Lösung von **3c** (21 mm, 20 mL, 0.42 mmol) zugegeben und das Gemisch bei  $0-5^\circ C$  30 min gerührt. Diese Lösung wurde einem Gemisch aus **2** (98 mg, 0.28 mmol) und  $Na_2CO_3$  (50 mg, 0.47 mmol) in Wasser (2 mL) zugefügt. Nach 1 h Rühren wurde der Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt und anschließend durch Flash-Chromatographie gereinigt (Silicagel,  $MeOH:2 M NH_4CHO_2:MeNO_2$  16:2:1). Das Eluat wurde auf 10% seines ursprünglichen Volumens eingeeengt, das ausgefallene Rotaxan abfiltriert, mit einer geringen Menge Wasser gewaschen und im Vakuum bei  $100^\circ C/0.01$  mm Hg getrocknet, um Reste von Ammoniumformiat zu entfernen. Durch Ionenaustauschchromatographie an  $Na^+$  Dowex-50 WX 8-400 (10 g) wurden die Kationen ausgetauscht. Das Produkt wurde aus  $DMSO:H_2O$  (1:1) durch Zugabe von Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 122 mg (46%).



Schema 2. Strukturen der Rotaxane **4b**  $\subset$  **3b** und **4b**  $\subset$  **3c** sowie einige der auftretenden NOE-Effekte (doppelte Pfeile deuten NOE-Effekte in beiden Richtungen an).

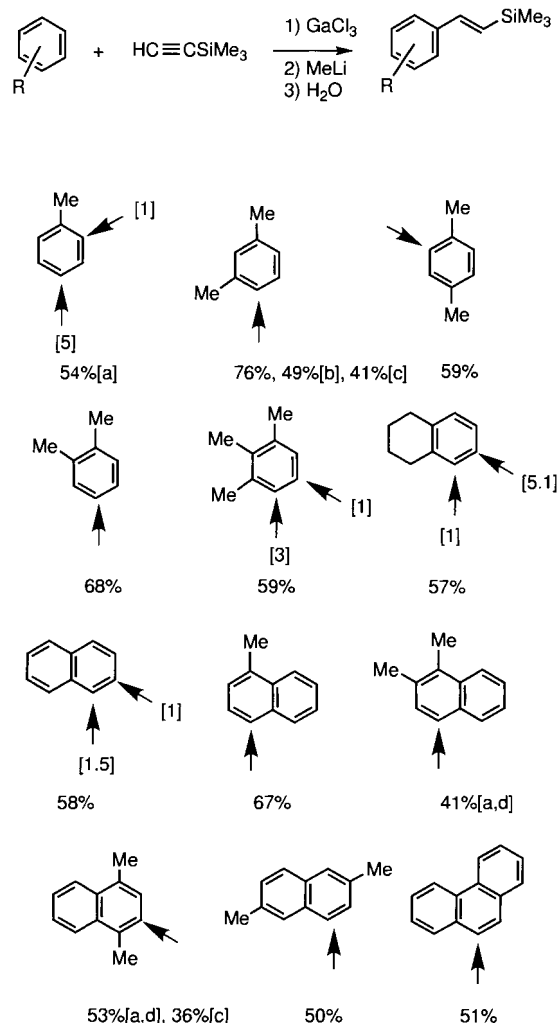
Eingegangen am 2. Januar 1997 [Z 9955]

**Stichworte:** Azoverbindungen · Cyclodextrine · Cyclophane · Rotaxane · Supramolekulare Chemie

- [1] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1991.
- [2] a) N. Yoshida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 2249–2256; b) P. Bortolus, S. Monti, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5046–5050; c) A. M. Sanchez, R. H. de Rossi, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3446–3451; d) M. Suzuki, H. Takai, K. Tanaka, K. Narita, H. Fujiwara, H. Ohmori, *Carbohydr. Res.* **1996**, 288, 75–84; e) J. H. Jung, C. Takehisa, Y. Sakata, T. Kaneda, *Chem. Lett.* **1996**, 147–148; f) H. Hirai, N. Toshima, S. Uenoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 1156–1164.
- [3] Cram et al. sowie Gokel et al. versuchten vergeblich, Azofarbstoff-Rotaxane aus Kronenethern und Diazoniumsalz-Komplexen herzustellen: G. W. Gokel, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 481–482; J. R. Beadle, D. M. Dishong, R. K. Khanna, G. W. Gokel, *Tetrahedron* **1984**, 40, 3935–3944.
- [4] Hydrophobe Wechselwirkungen wurden schon früher zur Rotaxanbildung genutzt: a) S. Anderson, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2075–2078; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1956–1959; b) G. Wenz, *ibid.* **1994**, 106, 851–870 bzw. **1994**, 33, 803–822; c) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3192–3196; *Nature* **1992**, 356, 325–327; d) M. Kunitake, K. Kototo, O. Manabe, T. Muramatsu, N. Nakashima, *Chem. Lett.* **1993**, 1033–1036; e) G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 201–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 197–199; f) R. S. Wylie, D. H. Macartney, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3136–3138; g) R. Isnin, A. E. Kaifer, *ibid.* **1991**, 113, 8188–8190; h) H. Ogino, *ibid.* **1981**, 103, 1303–1304.
- [5] Negativ-Ionen-ESI-MS-Messungen wurden an einem VG-Bio-Q-Gerät durchgeführt. Wir danken Dr. R. T. Applin für die Aufnahme der Massenspektren.
- [6] J. Stonehouse, P. Adell, J. Keeler, A. J. Shaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6037–6038; K. Stott, J. Stonehouse, J. Keeler, T.-L. Hwang, A. J. Shaka, *ibid.* **1995**, 117, 4199–4200. Die selektive DPGSE-Pulssequenz wurde mit einem 180°-Gauß-Puls der Dauer 40 oder 80 ms und einem 1-ms-Gradienten (5:5:8:8 G cm<sup>-1</sup>) durchgeführt. Es wurden Mischzeiten bis zu 200 ms verwendet, wobei alle auftretenden NOE-Effekte negativ waren.
- [7] 3c wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert: S. B. Ferguson, E. M. Sanford, E. M. Seward, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5410–5419.
- [8] Aggregationskonstanten wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in D<sub>2</sub>O bei 298 K in einem Konzentrationsbereich von 10<sup>-2</sup>–10<sup>-5</sup> M ermittelt.
- [9] Einige photochemisch interessante Rotaxane wurden untersucht: a) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, J. M. J. Fréchet, J. W. Leon, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12012–12020; b) N. Solladié, J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 957–960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 906–909; c) A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5275–5291; d) J.-C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1993**, 115, 6109–6114; e) P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *ibid.* **1992**, 114, 193–218.

ethane und andere Verbindungen, sogar wenn die Arene in großem Überschuß vorlagen.<sup>[1]</sup> Dies liegt daran, daß die vinylierten Produkte unter den Reaktionsbedingungen instabil sind. Sogar bei 2-Propenylierungen wurden die gewünschten Produkte nur in sehr niedrigen Ausbeuten erhalten, und es entstanden viele weitere Produkte.<sup>[2]</sup> Die niedrige Effizienz, mit der die elektrophile Spezies gebildet wird, könnte ein weiterer Grund dafür sein, daß elektrophile Vinylierungen fehlschlagen. Wir berichten hier über die GaCl<sub>3</sub>-vermittelte Friedel-Crafts-(E)-β-Silylvinylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Diese Reaktion, eine direkte C<sub>2</sub>-Olefinierung von Arenen,<sup>[3]</sup> verläuft über neuartige Organogallium-Intermediate.

Ein aromatischer Kohlenwasserstoff (1 Moläquiv.) wurde in Gegenwart von GaCl<sub>3</sub> (3 Äquiv.) in einem Gemisch aus Dichlormethan und Methylcyclohexan bei –78 °C mit Trimethylsilylacetylen (3 Äquiv.) umgesetzt. Nach 30 Minuten wurde in Diethylether gelöstes Methylolithium (9 Äquiv.) zugegeben, worauf das (E)-[(β-Trimethylsilyl)viny]aren nach wäßriger Aufarbeitung erhalten wurde (Schema 1). Die C-C-Bindung bildete sich am β-Kohlenstoffatom von Silylacetylen, das Produkt ist laut <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Untersuchung (E)-konfiguriert. Mit nur je einem Äquivalent Silylacetylen und GaCl<sub>3</sub> war



Schema 1. GaCl<sub>3</sub>-vermittelte β-Silylvinylierungen von Arenen. Die Reaktionsstellen der Ausgangsverbindungen sind durch Pfeile markiert; die relative Regioselektivität ist jeweils in eckigen Klammern angegeben. [a] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute. [b] Lösungsmittel Chlorbenzol. [c] Molares Verhältnis GaCl<sub>3</sub>:Acetylen:Arene = 1.0:1.0:1.0. [d] Molares Verhältnis GaCl<sub>3</sub>:Acetylen:Arene = 2.0:2.0:1.0.

## Friedel-Crafts-β-Silylvinylierungen\*\*

Masahiko Yamaguchi,\* Yoshiyuki Kido, Akio Hayashi und Masahiro Hirama

Die Friedel-Crafts-Reaktion ist eine wichtige Methode zur Umwandlung von aromatischen C-H- in C-C-Bindungen. Während Friedel-Crafts-Alkylierungen und -Acylierungen in der organischen Synthese häufig verwendet werden, sind entsprechende Vinylierungen noch nicht geglückt. Versuche zur Vinylierung mit Ethin oder Vinylhalogeniden lieferten Polymere, 1,1-Diaryl-

\* Prof. Dr. M. Yamaguchi, Y. Kido  
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University  
Aoba, Sendai 980-77 (Japan)  
Telefax: Int. + 22/217-6811

Dr. A. Hayashi, Prof. Dr. M. Hirama  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Tohoku University, Sendai (Japan)

\*\* Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert (Grant-in-Aid-Nr. 07554065 und 08404050). Wir danken Shin-Etsu Chemicals Co. Ltd. für eine großzügige Spende an Siliciumreagentien.